

【特許請求の範囲】

【請求項1】 伝導性重合体の溶液または分散液並びに場合により結合剤、濃稠化剤および充填剤を含んでなる、1～200dPasの粘度を有するスクリーン印刷ペースト。

【請求項2】 伝導性重合体として3,4-ポリエチレンジオキシチオフェンを含んでなる請求項1に記載のスクリーン印刷ペースト。

【請求項3】 3,4-ポリエチレンジオキシチオフェンカチオンおよびポリスチレンスルホネートアニオンを含んでなる請求項2に記載のスクリーン印刷ペースト。

【請求項4】 3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホネートの含有量が>2重量%である請求項3に記載のスクリーン印刷ペースト。

【請求項5】 <2重量%の3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホネートの含有量を有する溶液または分散液を蒸発させて溶媒の除去により>2重量%の固体含有量とし、そして場合により次いで結合剤および／または濃稠化剤および／または充填剤を加える、請求項4に記載のスクリーン印刷ペーストの製造方法。

【請求項6】 伝導性コーティングの製造のための請求項1に記載のスクリーン印刷ペーストの使用。

【請求項7】 有機または無機のエレクトロルミネッセンスディスプレー(electroluminescent displays)および液晶ディスプレー用の透明な、場合により着色された電極の製造のための請求項1に記載のスクリーン印刷ペーストの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は導電性コーティングの製造のためのスクリーン印刷ペーストに関する。

【0002】

伝導性コーティングの製造のための導電性有機重合体は原則的に既知である。EP-A 440 957は、例えば、静電コーティングの製造のための特定のポリチオフェン誘導体を開示している。EP-A 686 662はディスプレー用途、例えばエレクトロルミネッセンスディスプレー用の高伝導性透明電極の製造のためのこれらのポリチオフェン誘導体および特定のヒドロキシル基置換された添加剤の組み合わせを教示している。そこに記載された伝導性層は一般的には全領域にわたり、例えば流し込みにより適用される。しかしながら、多くの用途にとって伝導性ポリチオフェン誘導体の構造をもつ(structured)電極を適用することが必要である。工業において広く使用されている構造をもつコーティングの製造方法はスクリーン印刷である。実際には、EP-A 440 957に記載されたコーティング溶液はポリチオフェン溶液の粘度が低すぎるためスクリーン印刷による適用に適さないことが見いだされた。

【0003】

本発明の目的は従って伝導性重合体をベースとしたスクリーン印刷に適する印刷ペーストを製造することである。驚くべきことに、伝導性重合体の製造における添加剤の添加または適当な方法の使用が、溶液の粘度を、最終コーティングの伝導性を有意に損うことなく、溶液をスクリーン印刷により処理可能にするのに充分なほど増加させうることが見いだされた。

【0004】

本発明は、伝導性重合体の溶液または分散液並びに場合により結合剤、濃稠化剤および充填剤を含んでなる1～200dPasの粘度を有するスクリーン印刷ペーストに関する。

【0005】

適する伝導性重合体はポリチオフェン類、場合により置換されていてもよいポ

リピロール類（例えばDSM N.V.からのConquest[®]）またはポリアニリン類（例えばOrmeconからのVersicon[®]）である。本発明に従うスクリーン印刷ペーストは好ましくはポリチオフェン類、特に3,4-ポリエチレンジオキシチオフェンを使用して製造される。

【0006】

本発明に従うスクリーン印刷ペーストは好ましくは3,4-ポリエチレンジオキシチオフェンカチオンおよびポリスチレンスルホネートアニオンを含んででなり、そこで本発明に従うスクリーン印刷ペースト中のそれらの含有量は特に好ましくは2重量%より多いかまたはそれに等しい。これらの溶液は、例えば、1.3重量%の3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネートを含有する市販の溶液を（好ましくは減圧下で）蒸発させることにより製造することができる。2重量%より多い固体含有量を有する溶液の直接的な製造は溶液のゲル化および固体粒子生成を引き起こさずにできないことが見いだされたため、このことは驚異的である。

【0007】

スクリーン印刷ペーストの製造に適する溶媒は、水、少なくとも部分的に水-混和性であるアルコール類、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、ブタノール、グリコール類、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、酢酸グリコール、酪酸グリコールおよび酢酸メトキシプロピル；ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびジアセトンアルコール；並びにアミド類、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンおよびN-メチルカプロラクタムである。

【0008】

スクリーン印刷ペーストの粘度は1~200dPas、好ましくは10~100dPasの値に調節される。

【0009】

粘度を調節するためには、濃稠化剤および/または結合剤を伝導性重合体の溶液または分散液に加えることができる。適する濃稠化剤および結合剤は、例えば

、カラゲナン類、ポリウレタンを基にした濃稠化剤（例えばボルチャーズ（Borchers）からのボルチゲル（Borchigel）L 75）、多糖類、ポリアクリレート類、ポリビニルピロドン、ポリエチレンオキシド類、寒天、トラガント、アラビアゴム、アルギネート類、ペクチン類、グラー粉末、イナゴマメ仁粉末、澱粉、デキストリン類、ゼラチン、カゼイン、カルボキシメチルセルロースおよび他のセルロースエーテル類、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリウレタン類、ポリ酢酸ビニル類、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリビニルアルコールおよびポリアミド類である。有機单量体をベースにした濃稠化剤および／または結合剤はホモ重合体としてまたは共重合体としても使用することができる。それらは水溶性もしくは水分散性または乳化性の重合体として使用することができる。水相容性を改良するためには、部分的にスルホン化された重合体を使用するとうまくいくことが証明された。

【0010】

濃稠化剤および／または結合剤は伝導性重合体の溶液に、固体含有量を基準にして、0～10000%、好ましくは50～1000%の量で加えられる。

【0011】

コーティングの伝導性を高めるために適する添加剤は、E P - A 6 8 6 6 6 2に記載されているように、例えば、糖アルコール類、例えばソルビトール、マニトール、サッカロースおよびフルクトースである。

【0012】

所望するレオロジーを得るためにスクリーン印刷ペーストに充填剤を加えることも可能である。適する充填剤は、金属酸化物、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛および酸化アルミニウム；導電性金属酸化物、例えばインジウム-錫オキサイドおよびアンチモニー-錫オキサイド；金属、例えば銀、銅、金、パラジウムおよび白金；二酸化珪素、珪酸塩類、シリカ類、ポリ珪酸類、ゼオライト類、アルカリ土類金属炭酸塩、例えば炭酸カルシウム、フィロ珪酸塩類および粘土鉱物、例えばモンモリロン石またはベントナイトである。

【0013】

透明なコーティングを製造しようとする場合には、粒子の直径は可視光線波長

より小さくなければならず、それは好ましくは5～400nmである。不透明なコーティングの製造のためには、粒子寸法は可視光線波長より大きいこともでき、それは好ましくは0.4～20μmである。

【0014】

伝導性金属酸化物の添加の場合には、相乗効果が起きることがあり、すなわち伝導性金属酸化物および伝導性重合体の組み合わせからのコーティングの伝導性は個別成分のコーティングの伝導性より大きい。

【0015】

スクリーン印刷ペースト中の伝導性重合体の固体含有量を基準にして、0～1000重量%、好ましくは0～200重量%の充填剤がスクリーン印刷ペーストに加えられる。

【0016】

架橋結合剤、例えばエポキシシラン類架橋結合剤（例えば3-アクリルシドキシプロピルトリメトキシシラン）、シラン加水分解産物（例えばテトラエトキシシランの加水分解産物）またはジーもしくはオリゴインシアナート類を、場合によりマスキングされた形態で、スクリーン印刷ペーストに加えることもさらに可能である。

【0017】

さらに、着色電極の製造のために、スクリーン印刷ペーストを有機もしくは無機の可溶性染料または染料-顔料の添加により着色することができる。

【0018】

ペーストの湿润性能および印刷電極の表面性質を改良するために、流動調節剤および/または界面活性剤および/または発泡防止剤をスクリーン印刷ペーストにさらに加えることもできる。

【0019】

スクリーン印刷ペーストは、伝導性ポリチオフェン溶液または分散液を他の成分、例えば充填剤、結合剤、濃稠化剤および/または架橋結合剤と単に混合することにより製造することができる。固体充填剤の添加の場合には、分散装置、例えばボールミルおよび溶解器による混合がうまくいくと証明された。

【0020】

コーティング厚さは10 nm～500 μ m、好ましくは50 nm～10 μ mである。コーティング厚さによるが、印刷コーティングは1～10⁸ Ω ／□、好ましくは50～10000 Ω ／□の表面抵抗値を有する。

【0021】

本発明に従うスクリーン印刷ペーストはポリエステルまたは金属スクリーン被覆を有する市販のスクリーン印刷機械で処理することができる。回転スクリーン印刷またはパッド印刷による処理も同様に可能である。

【0022】

印刷後に、コーティングを乾燥する。適当な乾燥温度は0℃～250℃である。乾燥は好ましくは高められた温度で行われる。乾燥時間は数秒間ないし数時間、好ましくは10秒間ないし15分間である。

【0023】

スクリーン印刷ペーストは好ましくは無機蛍光体、例えば硫化亜鉛、または有機蛍光体、例えばポリーパラーフェニレンビニレン誘導体をベースにしたエレクトロルミネッセンスディスプレー用の透明電極の製造のために使用される。スクリーン印刷ペーストはさらに液晶ディスプレーまたは薄膜トランジスター（TFT）アドレスLCD用の電極の製造のためにまたは例えば回路板工業における金属の電着用の基部として使用することもできる。

【0024】

実施例実施例1

1・3重量%の固体含有量を有する市販の3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホネート溶液（Baytron^(R) P、Bayer A G）を回転蒸発器の中で45℃および20ミリバールにおいて3・0重量%の固体含有量となるまで蒸発させた。25 gのN-メチルピロリドンおよび7・5 gの3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの添加後に、225 gのこの溶液を8000 rpmにおいて10分間にわたり溶解器を用いて攪拌した。得られたスクリーン印刷ペーストは8 dPasの粘度を有する。ペーストを1 cm当たり77本のフィ

ラメントを有するポリエステル布スクリーン (SefarからのEstal^(R) mono) を使用して $5 * 5 \text{ cm}^2$ のコーティングを与えるように印刷し、そして 130°C で 5 分間にわたり乾燥した。コーティングは透明でありそして DIN IEC 93 に従い測定した $1100 \Omega/\square$ の表面抵抗を有する。

【0025】

実施例 2

1・3 重量%の固体含有量を有する市販の 3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート溶液 (Baytron^(R) P、Bayer AG) を回転蒸発器の中で 45°C および 20 ミリバールにおいて 3・0 重量%の固体含有量となるまで蒸発させた。25 g の N-メチルピロリドン、7・5 g の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2・6 g の Na ポリアクリレート (Stockhausen からの Mirox^(R) TBN) および 51・5 g の酢酸メトキシプロピルの添加後に、25 g のこの溶液を 8000 rpmにおいて 10 分間にわたり溶解器を用いて攪拌した。得られたスクリーン印刷ペーストは 30 dPa s の粘度を有する。ペーストを 1 cm当たり 77 本のフィラメントを有するポリエステル布スクリーン (SefarからのEstal^(R) mono) を使用して $5 * 5 \text{ cm}^2$ のコーティングを与えるように印刷し、そして 130°C で 5 分間にわたり乾燥した。コーティングは透明でありそして DIN IEC 93 に従い測定した $1000 \Omega/\square$ の表面抵抗を有する。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		In .national Application No PCT/EP 98/08075.
IPC 6 H01B1/12 H05B33/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 713 140 A (AGFA GEVAERT NV) 22 May 1996 see page 10, line 24 - line 36	1-4,6,7
X	EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14 August 1991 cited in the application see example 5	1-4,6,7
X	EP 0 564 911 A (AGFA GEVAERT AG) 13 October 1993 see page 9, column 52 - page 10, column 6	1-4,6,7
X	DE 42 11 459 A (AGFA GEVAERT AG) 7 October 1993 see example 1	1-4,6,7
	---	-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the International search report
30 March 1999		08/04/1999
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer
European Patent Office, P.O. Box 5000 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. 31 651 800 016, Fax. (+31-70) 340-3016		Shade, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Search Application No.
PCT/EP 98/08075

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 686 662 A (BAYER AG) 13 December 1995 cited in the application see page 3, line 24 - line 27	1-7
A	US 5 624 605 A (CAO YONG ET AL) 29 April 1997 see column 14, line 62 - column 15, line 9	1-7

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/EP 98/08075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0713140	A 22-05-1996	DE 69411013 D DE 69411013 T JP 8211615 A	16-07-1998 21-01-1999 20-08-1996
EP 0440957	A 14-08-1991	DE 4100202 A DE 59010247 D JP 2636968 B JP 7090060 A US 5300575 A	14-08-1991 02-05-1996 06-08-1997 04-04-1995 05-04-1994
EP 0564911	A 13-10-1993	DE 4211461 A JP 6073271 A US 5370981 A	07-10-1993 15-03-1994 06-12-1994
DE 4211459	A 07-10-1993	NONE	
EP 0686662	A 13-12-1995	DE 19507413 A CA 2148544 A JP 8048858 A US 5766515 A	09-11-1995 07-11-1995 20-02-1996 16-06-1998
US 5624605	A 29-04-1997	US 5232631 A AU 669662 B AU 2016692 A CA 2111150 A EP 0588906 A FI 935498 A JP 6508390 T NO 934517 A WO 9222911 A	03-08-1993 20-06-1996 12-01-1993 23-12-1992 30-03-1994 08-12-1993 22-09-1994 31-01-1994 23-12-1992

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K
E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM
, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)
, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D
K, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM
, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, L
T, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX
, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, U
A, UG, US, UZ, VN, YU, ZW
Fターム(参考) 3K007 AB18 CB01 DA00 DB03 EB00
FA01 FA03